

閃光法による「励起分子の素過程」に関する研究

著者	菊地 公一
号	186
発行年	1969
URL	http://hdl.handle.net/10097/23394

氏 名・(本籍)	菊 地 公 一
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 1 8 6 号
学位授与年月日	昭和 4 4 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	閃光法による「励起分子の素過程」に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主 査) 教 授 小 泉 正 夫 教 授 田 中 信 行 助教授 国 分 決

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	実験方法
第 3 章	三重項-三重項吸収スペクトルと三重項状態の減衰速度
第 4 章	遅延ケイ光スペクトル
第 5 章	遅延ケイ光の動的機作
第 6 章	遅延ケイ光の効率
第 7 章	可逆的な三重項エネルギー移動
第 8 章	Mixed T-T 消失 I. エタノール溶液
第 9 章	Mixed T-T 消失 II. トルエン溶液
第 10 章	総 括

論文内容要旨

第 1 章 序 論

これまで行なわれてきた閃光実験の大部分は、閃光照射によって生成する三重項状態やセキノンなどの中間体の吸収スペクトルを測定することによってこれらの中間体の挙動を調べていた。もちろん閃光法による遅延ケイ光、ケイ光の測定も一部の研究者によって行なわれていたが補助的手段にすぎなかった。本論文は閃光法によるケイ光、遅延ケイ光の定量的な測定を行なうことによってこれらの発光と三重項・三重項 ($T-T$) 吸収の同時測定という方法論を確立し、この方法を今までの方法では研究できなかったような幾つかの励起状態の素過程に適用した結果について述べる。

第 2 章 実験方法 (省略)

第 3 章 三重項-三重項吸収スペクトルと三重項状態の減衰速度

閃光実験では中間体吸収が何によるものであるかを同定することはかなり難しく、しばしば誤りを生ずるので $T-T$ 吸収スペクトルについて検討した。また、 $T-T$ 吸収の減衰から三重項状態の減衰速度を求めた。これらのことは第 6 章～第 9 章の実験の基礎的データを与える。

第 4 章 遅延ケイ光スペクトル

遅延ケイ光と $T-T$ 吸収の同時測定という方法の精度の確認のために、遅延ケイ光スペクトルを閃光法によって測定した。その結果、閃光法による遅延ケイ光スペクトルの測定はセクター法に比べて幾つかの有利な点の有ることがわかった。

アクリジンはエタノール中で高い量子収量で反応するので、セクター法で正確な遅延ケイ光スペクトルを求めることは難しいが、閃光法により比較的容易に求めることができた。その結果、アクリジンも遅延 eximer ケイ光を生ずることが明らかとなった。本章の実験結果は、第 8 章、第 9 章の研究に対する基礎的データでもある。

第 5 章 遅延ケイ光の動的機作

色素類の励起一重項-三重項エネルギー差は数 kcal であるから、三重項状態は熱的に励起されて励起一重項状態となり遅延ケイ光 (E -型) を出す。一方芳香族化合物では、励起一重項-三重項エネルギー差が数十 kcal であるから熱的励起でなく、三重項状態同志の衝突 ($T-T$ 消失) によって遅延ケイ光 (P -型) を生ずる。したがって遅延ケイ光の強度は、 E -型の場合に三重項濃度に比例し、 P -型の場合に三重項濃度の二乗に比例する。本章ではこれらのことを $T-T$ 吸収と遅延ケイ光の同時測定の方法によって確かめることができた。そしてこの方法は遅延ケイ光の研究

にとって非常に有利であることもわかった。

第 6 章 遅延ケイ光の効率

遅延ケイ光の効率はすでに Parker らによって多くの化合物について求められている。そして多くの化合物で、 $T \rightarrow T$ 消失によって励起一重項状態が生成する効率 p はたいてい 0.01 であることが知られている。

本章では、ケイ光・遅延ケイ光と $T \rightarrow T$ 吸収の同時測定によって、遅延ケイ光の効率をセクター法よりも直接的に求めることができることを示した。この新しい方法をアントラセンに適用した結果 $p = 0.077$ 、であり、Parker らの値 $p = 0.09$ と良く一致した。色素類については三重項状態が熱的に励起されて励起一重項を生成する速度定数 k_t が求まり、プロフラビンで 5.9 sec^{-1} 、エオシンで 7.8 sec^{-1} であることがわかった。

第 7 章 可逆的な三重項エネルギー移動

三重項エネルギー移動の研究は Porter らによって行なわれて以来数多くなされてきた。その結果によると三重項エネルギー供与体 D と受容体 A のエネルギー差が大きい場合、エネルギー移動は拡散律速で起こる。しかしエネルギー差が小さくなるとエネルギー移動は可逆的に起こるので、拡散律速より小さくなることなどがわかっている。

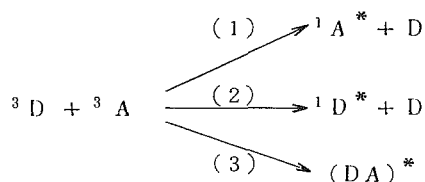
本章では、三重項エネルギー差が 100 cm^{-1} の程度であるような幾つかの化合物（その三重項準位を下に示した）の組合せについて、三重項エネルギー移動の速度定数と効率について調べた。

エオシン (D)	—————	14700 cm^{-1}
エリスロシン (D)	} —————	14600 cm^{-1}
アントラセン (A)		
9・メチルアントラセン (A)	—————	14450 cm^{-1}

エオシン・アントラセン、エリスロシン・アントラセンの場合、可逆的なエネルギー移動が速かに起こるので D、A の三重項状態の間に準平衡が成立つこと、 $^3D \rightarrow ^3A$ より $^3A \rightarrow ^3D$ の速度定数が大きいこと、エネルギー移動の効率は両過程で 100% に近いことなどがわかった。三重項エネルギー移動の速度が三重項エネルギーのみで説明できないことは興味ある問題である。エリスロシン・9・メチルアントラセンでもエネルギー移動は可逆的であるが、準平衡は成立たなくなる。エオシン・9・メチルアントラセンの場合はほとんど不可逆的である。

第 8 章 Mixed $T \rightarrow T$ 消失 I. エタノール溶液

第 3 章～第 5 章の結果を基礎にして、 $T \rightarrow T$ 消失の一般的な場合である mixed $T \rightarrow T$ 消失について調べた。mixed $T \rightarrow T$ 消失によって遅延ケイ光が生ずる過程として三種類あることが Parker らによって報告されている。



本章ではDとAの組合せを種々変えた場合に、(1)～(3)のどの過程がどの程度の効率で起こるかを調べることを目的としている。このような研究はD、AのT-T吸収と遅延ケイ光の同時測定によりはじめて可能である。

実験結果を表-1に示した。この表から直ちに、A、Dの励起一重項準位が離れている場合、mixed T-T消失による遅延ケイ光はエネルギー準位の低い方からだけ生じ、励起一重項準位が近接している場合には両方から遅延ケイ光が生ずることがわかる。遅延ケイ光の効率は前者の場合、P-型より若干大きく、後者ではP-型と同程度である。励起一重項準位と三重項準位を図-1に示した。

第9章 Mixed T-T消失 II. トルエン溶液

mixed T-T消失が溶媒によってどのような影響を受けるかを調べるために本実験を行なった。第8章とまったく同様な実験を行なって表-1の結果を得た。エタノール溶液との著しい違いは、励起一重項準位が離れているときばかりでなく、近接している場合も遅延ケイ光は一方からしか生じないことである。

第10章 総 括

ケイ光・遅延ケイ光とT-T吸収の同時測定の方法は本論文によって確立され、今まで研究されなかったり、定性的な研究しか行なわれなかったような問題の解明に非常に有力な手段であることがわかった。その具体的な適用の例として、三重項状態の興味ある素過程の研究を行ない、三重項エネルギー移動、遅延ケイ光の効率、mixed T-T消失の機構などについて多くの知見を得た。

表-1 Mixed T-T消失による遅延ケイ光

D	A	mixed T-T消失による遅延ケイ光		
		エタノール溶液 ($f^A f^D$)		トルエン溶液
アントラセン	9-フェニルアントラセン	両方から出る	1.5	Aから出る
〃	9-メチルアントラセン	〃	2.5	〃
アクリジン	アントラセン	〃	1.4	両方とも出ない
〃	9-メチルアントラセン	〃	1.3	Aから出る
〃	9-フェニルアントラセン	〃	—	〃
エオシン	アントラセン	Dから出る	—	—
アクリジン	エオシン	Aから出る	—	—
プロフラビン	アントラセン	Dから出る	—	—

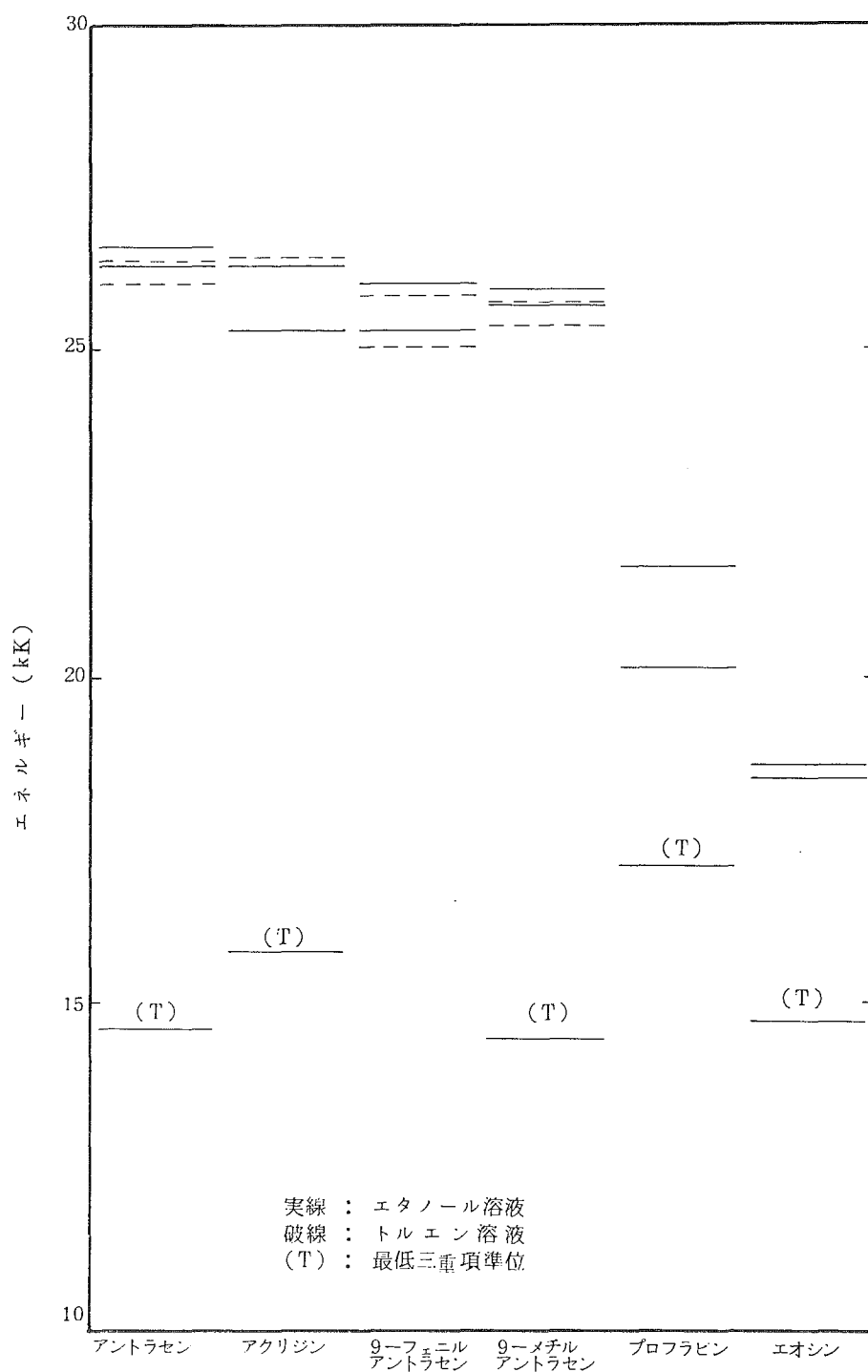


図-1. 吸収と蛍光の0-0帯と三重項準位

論文審査結果の要旨

本論文は、閃光法によって中間体の吸収スペクトルのみならずケイ光や遅延ケイ光を同時測定するという新しい実験技術を開発確立し、またこの方法を使って励起三重項状態 (S^*) や三重項状態 (T) の関与する多くの素過程について興味ある結果を報告したものである(序論)。まず、閃光装置を若干改良し(2章)、測定法を工夫することによって各種物質の T の減衰を測定する(3章)と同時に、ケイ光、遅延ケイ光スペクトルをも定量的に測定し得ることを明らかにした(4章)。次にこの方法の応用としてまず、P型($T \rightarrow T$ 消失, $T + T \rightarrow S^* + S$ によるもの)とE型(T の熱的励起により S^* 生成するもの)遅延ケイ光の極めて優れた鑑別法を確立した(5章)。

第二の応用として、アントラセンの $T \rightarrow T$ 消失による S^* 生成の効率 p を従来法よりもより直接的に求めるのに成功した。得られたアントラセンの p は 0.077 であった(6章)。

第三の応用として、 T -エネルギーの極めて接近している供与体 D と受容体 A の組合せ(D としてエオシン, エリトロシン, A としてアントラセン, 9-メチルアントラセンなど)について, $D^T + A \rightleftharpoons D + A^T$ なる準平衡の成立すること, $D^T + A \rightarrow D + A$, $A^T + D \rightarrow A + D$ が非常に起り難いことを定量的に明らかにした。かかる場合のエネルギー移動の速度は三重項エネルギー準位の高低だけでは定まらないことが明らかにされたが、これは極めて注目すべき結果である(7章)。第四の応用として、多数の系について極性溶媒(エタノール)と無極性溶媒(トルエン)中でmixed $T \rightarrow T$ 消失, $D^T + A^T \rightarrow A^* + D$ (1), $D^T + A^T \rightarrow A + D^*$ (2), $D^T + A^T \rightarrow (DA)^*$ (3)が起るかどうかを実験的に検討し、若干の規則性を見出した。 S^* のエネルギー準位が接近している場合の DA の組合せについては、エタノールでは(1)(2)いずれも起るが、トルエン溶液では(1)のみしか起らないことは今後の研究に貴重な示唆を与える興味ある結果である(8章, 9章)。

以上菊地の得た成果はこの方面に対する大きな貢献であるといえることができる。

よって菊地公一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。